Ueber

# Carbazol und Derivate

desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

**Universität Erlangen**

vorgelegt von

**Hugo Cabolet**

aus

**Nienburg a. W.**

**Nienburg a. W.**
Gedruckt bei C. J. Georg Glenewinkel,
1892.

Nachstehende Arbeit wurde im S. S. 1889 und W. S. 1889/90 im Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Otto Fischer, sowie Herrn Dr. Albert Blank für die gütige Unterstützung, welche sie mir bei der Ausführung dieser Arbeit angedeihen liessen, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

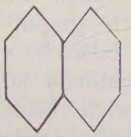
Hugo Cabolet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

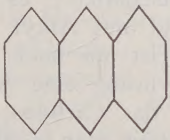
https://archive.org/details/IA41535708_0065

Es ist eine im Gebiet der aromatischen Chemie häufig wiederkehrende Erscheinung, dass mit der Zunahme des Molekulargewichts der Verbindungen eine Abnahme ihrer Reaktionsfähigkeit Hand in Hand geht. Zugleich mit der Aenderung in chemischer Beziehung tritt in den physikalischen Eigenschaften der Körper eine durchgreifende Veränderung ein. Vor allen Dingen zeigt sich dieses in der Steigerung der Schmelz- und Siedepunkte, welche oftmals zur Aenderung des Aggregatzustandes führt. Als einfachstes Beispiel dient die Vergleichung des Benzols mit dem Naphtalin und dem Anthracen, deren Beziehung zu einander durch folgende Schemata veranschaulicht wird.

Benzol.

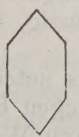


Naphtalin.

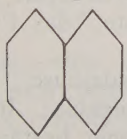


Anthracen.

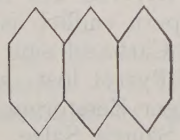
Noch deutlicher als bei diesen Kohlenwasserstoffen tritt eine Aenderung des Charakters bei den sich von ihnen durch Austausch einer CH—Gruppe gegen Stickstoff ableitenden Verbindungen auf. So wie aus dem Benzol durch eine derartige Ersetzung das Pyridin entstanden gedacht werden kann, ebenso existiren Verbindungen, die sich in analoger Weise vom Naphtalin und vom Athracen herleiten, nämlich das Chinolin und das Acridin, entsprechend folgenden Constitutionsformeln:



N
Pyridin.



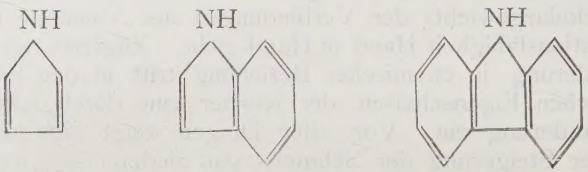
N
Chinolin.



N
Acridin.

Von diesen drei Verbindungen zeigt das Pyridin stark basische Eigenschaften, während die Basicität vom Chinolin zum Acridin abnimmt.

Dieselben Beziehungen, welche zwischen den stickstoffhaltigen sechsgliedrigen Kohlenstoffringen bestehen, finden sich auch bei gewissen Verbindungen, denen ein Ring von vier Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom zu Grunde liegt. Diese Beziehungen treten klar zu Tage, wenn man die Constitution des Pyrrols, Indols und Carbazols mit den oben angeführten vergleicht:



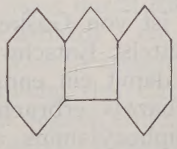

Pyrrol. Indol. Carbazol.

Auch von diesen drei Körpern zeigt der am einfachsten constituirte, das Pyrrol, die stärksten basischen Eigenschaften; es tauscht seinen Imidwasserstoff gegen Acetyl und Alkyl, aber auch gegen Metalle aus. Das Indol ist nur noch schwach basisch, vermag aber durch Acetylirung eine Acetylverbindung zu liefern. Dagegen zeigt das Carbazol kaum noch basische Eigenschaften; so erhält man z. B. sein Methylderivat nur durch Vermittlung der Kaliumverbindung des Carbazols, eines Körpers, der ebenso wie das Pyrrolkalium durch Wasser sehr leicht zersetzt wird. In den aufgestellten drei Reihen ist auch die oben angedeutete Tendenz zum Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand deutlich zu verfolgen. In der ersten Reihe ist das Benzol flüssig, das Naphtalin und das Anthracen sind fest. In der zweiten bilden die beiden ersten Verbindungen, das Pyridin und das Chinolin, Flüssigkeiten, während Acridin fest ist; von den in der dritten Reihe zusammengestellten Körpern endlich ist der erste, das Pyrrol, flüssig, Indol und Carbazol sind fest.

Pyrrol löst sich in Salzsäure, allerdings unter sofortiger Zerstörung des Moleküls; Indol dagegen bildet mit Säuren Salze, die, wenig beständig, durch Wasser äusserst leicht zerlegt werden, während das Carbazol nicht mehr zur Salzbildung befähigt ist.

Die niederen Glieder der Reihe, Pyrrol und Indol, haben, nachdem in der neuesten Zeit eine Anzahl synthetischer Methoden zu ihrer Darstellung bekannt geworden ist, den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet, welche zur Gewinnung einer grossen Zahl von interessanten Derivaten geführt haben; sie gewinnen ein immer grösseres Interesse, nachdem es kürzlich gelungen ist, mittelst derselben zu Körpern zu gelangen, welche sich von den stickstoffhaltigen sechsgliedrigen Kohlenstoffringen, dem Pyridin und dem Chinolin, ableiten. Das Carbazol dagegen ist nach den ersten Untersuchungen, die von seinen Entdeckern Graebe und Glaser ausgeführt worden sind, niemals wieder der Gegenstand eingehender Untersuchung geworden.

Bei der Reinigung des Rohanthracens mittelst Destillation über Aetzkali erhielten Graebe und Glaser *) die Kaliumverbindung eines Körpers, der aus dieser durch Behandlung mit Wasser und Sublimation des Rückstandes isoliert wurde, und den sie Carbazol nannten. Die Analyse führt zu der Formel $C_{12}H_9N$, und die Dampfdichtebestimmung entschied, dass sie auch der Molekulargrösse entspricht. Kurze Zeit darauf gelang es Graebe, dieselbe Verbindung auf pyrogenem Wege darzustellen, indem er Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren leitete. **) Auf Grund dieser Synthese sprachen bereits damals die beiden Forscher die Vermutung aus, dass das Carbazol als Diphenylderivat anzusehen sei, und zwar als ein Diphenyl, in welchem die zweiwerthige Gruppe NH in jedem der beiden Benzolkerne je ein Wasserstoffatom vertritt, entsprechend der Formel:




jedoch erklärten sie, eine definitive Ansicht in dieser Beziehung zur Zeit nicht äussern zu können. Die Untersuchung über die Constitution des Carbazols ist später

*) Ann. 163,343.
**) Ber. 5,376.

von Zeidler *) wieder aufgenommen. Zeidler ging von folgender Betrachtung aus. Wenn dem Carbazol eine dem oben angeführten Schema entsprechende Constitution zukam, so musste es durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefern. Allein beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Carbazol wurde nur Mono- und Dinitrocarbazol gebildet. Salpetrige Säure in statu nascendi, aus Kaliumnitrit und Essigsäure entwickelt, ergab dasselbe negative Resultat. Zeidler stellte deshalb neben der alten Graebe'schen Formel I die zwei folgenden

| I. | II. | III. |
|---|---|---|
| $C_6H_4 \diagdown$ NH | $C_6H_4 \diagdown$ N | $C_6H_3 =$ NH |
| $C_6H_4 \diagup$ | $C_6H_5 \diagup$ | $C_6H_5$ |

auf. Formel III, die gleichfalls ein Nitrosoderivat hätte liefern müssen, wurde verworfen, da das Carbazol weder bei der Destillation über Zinkstaub Diphenyl liefert, noch bei der Reduction in Amidodiphenyl übergeht, was bei einem dem Schema III entsprechend constituirten Körper hätte der Fall sein müssen. Da es Zeidler in der Folge gelungen ist, durch geeignete Modification des Versuchs die Nitrosogrugpe in das Carbazol einzuführen, indem er die aus verdünnter Essigsäure und Kaliumnitrit sehr langsam entwickelte salpetrige Säure auf in viel Aether suspendirtes Carbazol einwirken liess, so erwies sich Formel II gleichfalls als unrichtig, da sie die Bildung eines Nitrosoderivates völlig ausschliesst.

Durch die Darstellung der Nitrosoverbindung hat Zeidler nachgewiesen, dass im Carbazol thatsächlich eine Imidgruppe vorhanden ist.

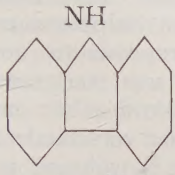
In neuerer Zeit ist von Goske**) das Carbazol aus Thiodiphenylamin mittelst Entschwefelung durch Kupferpulver erhalten und damit ein endgültiger Beweis für die Constitution des Carbazols erbracht worden. Durch die Synthese des Thiodiphenylamins aus Brenzcatechin und o—Amidophenylmercaptan hat nämlich Bernthsen dasselbe als Diorthoverbindung charakterisirt, gemäss folgender Gleichung:

---

*) Ann 191,305
**) Ber. 20,232.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SH\end{cases}+\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\Big\rangle C_6H_4 = C_6H_4\begin{cases}NH\\S\end{cases}C_6H_4+2H_2O$$

Infolge dessen muss das aus Thiodiphenylamin durch Eliminirung des Schwefelatoms entstehende Carbazol eine Diorthoverbindung sein, und ist seine Constitution als Imid des Diphenyls erwiesen.




Carbazol oder Diphenylimid.

Ein dem Carbazol analog zusammengesetzter Körper ist das von Graebe und Knecht*) beschriebene Phenylnaphtylcarbazol, welches zuerst aus den Destillationsrückständen des Rohanthracens gewonnen wurde. Nach Erkenntniss seiner Constitution musste man erwarten, dass der Körper auf Grund seiner Beziehung zum Carbazol unter denselben Bedingungen aus Phenylnaphtylamin sich bilden würde, unter denen das Diphenylamin in Carbazol übergeht, und in der That ergab der Versuch die Richtigkeit obiger Voraussetzung.

Das Carbazol der Naphtalinreihe, das Dinaphtylcarbazol, wurde ebenfalls von Goske durch Entschwefelung des Thiodinaphtylamins gewonnen und so ein weiterer Beweis für die Constitution des Carbazols und seiner Homologen erbracht.

Als Diphenylimid muss das Carbazol alle die Reactionen liefern, welche der Imidogruppe eigenthümlich sind. So haben Graebe und Glaser durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Carbazol die Acetylverbindung desselben hergestellt. Der Versuch einer directen Methylirung durch Behandlung des Carbazols mit Jodmethyl schlug fehl. Es ist jedoch Graebe und Behaghel von Adlerskron gelungen, durch Erhitzen des bereits oben erwähnten Kaliumsalzes des Carbazols mit Jodmethyl im Druckrohr die Methylgruppe in das Carbazol einzuführen.**) Die Aethylverbindung wurde auf analoge Weise gewon-

*) Ann. 202,1.
**) Ann 203,23.

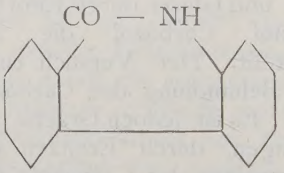
nen. Beide Körper liefern Pikrinsäureverbindungen, welche denen des Acetylcarbazols und des Carbazols ähnlich sind. Dass das Carbazol als Imidokörper ein Nitrosoderivat liefert, ist bereits im Vorhergehenden erwähnt worden.

Eine Reihe anderer Derivate, bei denen die Imidogruppe nicht beteiligt ist, wurde durch einfache Substitution von Wasserstoffatomen der Benzolkerne gewonnen. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Carbazol erhält man verschiedene Nitroprodukte, von denen das Tetranitroderivat, ein Körper von stark sauren Eigenschaften, von Behaghel von Adlerskrou näher untersucht worden ist. Ciamician hat ferner vier verschiedene isomere Tetranitrocarbazole beschrieben, *) während in neuester Zeit in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein Mono- und Dinitro-Carbazol, sowie das entsprechende Amidocarbazol dargestellt worden ist **)

Auch gechlorte Carbazole sind gewonnen und von Knecht beschrieben worden. ***) Er hat durch Einwirkung von Chlorgas auf Carbazol ein Tri- und ein Hexachlorcarbazol erhalten. Zur Darstellung höher gechlorter Produkte verwandte er Antimonpentachlorid und erhielt so ein Octochlorcarbazol. Bei länger dauernder Einwirkung wurde das Molekül unter Bildung von Perchlorbenzol und Perchlordiphenyl gesprengt.

Beim Einleiten von Kohlensäure in schmelzendes Pyrrolkalium tritt unter Aufnahme von Kohlensäure die Bildung von Carbopyrrolsäure ein; in ganz analoger Weise ist aus dem Carbazolkalium die Carbazolcarbonsäure darstellbar.

Das durch Erhitzen von Carbazol mit Oxalsäure gebildete Carbazolblau, welchem anfangs folgende Constitution




zugeschrieben wurde, ist nach neueren Untersuchungen

*) Ber. XV. 17596.
**) Ber. XXII, 127c.
***) Ann. 203,28.

von Bamberger und Müller*) als Triphenylmethanderivat aufzufassen.

Die Eigenschaft des Pyrrols, durch nascirenden Wasserstoff in zwei um zwei resp. vier Wasserstoffatome reichere Basen, Pyrrolin und Pyrrolidin, überzugehen, liess es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass das Carbazol eine analoge Reduktion erleiden würde. Graebe und Glaser versuchten zuerst eine solche durch Anwendung von Natriumamalgam herbeizuführen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen gelang es, bei Anwendung der bekannten Reductionsmethode mittelst Jodwasserstoffsäure und Phosphor, das Carbazol in eine um sechs Wasserstoffatome reichere Verbindung überzuführen, welche von ihren Entdeckern Carbazolin genannt wurde. Von diesem Körper, der schwach basische Eigenschaften besitzt, und welcher sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, sind das chlorwasserstoffsaure, bromwasserstoffsaure und jodwasserstoffsaure Salz dargestellt. Desgleichen wurde durch Erhitzen des Carbazolins mit Alkohol und Jodmethyl die Methylverbindung, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid des Acetylderivat gewonnen.

Eine interessante Veränderung erleidet das salzsaure Salz des Carbazolins, wenn es auf eine Temperatur von 250—300° erhizt wird. Dasselbe spaltet hierbei Wasserstoff und Salzsäure ab und geht in eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung über, welche schwächere basische Eigenschaften zeigt. Graebe und Glaser legten ihr den Namen Hydrocarbazol bei. Die Schwierigkeit der Darstellung dieses Körpers ist der Grund gewesen, dass die genannten Forscher eine nähere Untersuchung desselben nicht haben anstellen können; das ihnen zur Verfügung stehende Material hat nur zur Analyse, zur Feststellung der Löslichkeitsverhältnisse, des Schmelzpunktes und zur Darstellung des Pikrates ausgereicht.

Das Pyrrol zeigt infolge seiner Zugehörigkeit zu den fetten Verbindungen die grosse Reactionsfähigkeit derselben. Im Carbazol ist an Stelle von je zwei Wasserstoffatomen des Pyrrols ein Benzolkern getreten. Infolge dessen hat die Reactionsfähigkeit des Carbazols eine ganz bedeutende Verminderung erfahren, welche durch

*) Ber. XX. 1903.

physikalische Eigenschaften, wie Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, noch weiter abgeschwächt wird. Die Substitution des Imidwasserstoffs und der Wasserstoffatome der Benzolkerne geht wie bei allen aromatischen Verbindungen vor sich, wenn auch die Darstellung der Derivate wegen der Beständigkeit des Carbazols viel schwieriger als bei den meisten anderen Benzolderivaten gelingt. Der Unterschied in der Beständigkeit zwischen dem leicht angreifbaren Pyrrol und dem fast den meisten, selbst energischen Reagentien, Widerstand leistenden Carbazol, ist eine enorm grosse, infolge dessen einige der im Folgenden zu beschreibenden Versuche nur negative Resultate ergeben haben.

## Carbazoldisulfosäure.

Beim Erhitzen von Carbazol mit Schwefelsäure gelingt es, zwei Sulfogruppen in das Carbazol einzuführen. Man darf die Temperatur bei der Reaction nicht zu sehr steigern, da schon bei 180° vollständige Verkohlung des Carbazols eintritt. Ich erhielt bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Theil Carbazol mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 120° eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, die nach dem Filtriren mit kohlensaurem Baryt versetzt wurde. Aus der roth gefarbten Lösung wurde das Bariumsalz auf Zusatz von Alkohol als gelblicher gelatinöser Niederschlag gefällt. Auf analoge Weise ist mittelst Bleicarbonat das Bleisalz dargestellt. Aus dem heissen Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein Theil des carbazoldisulfosauren Bleis aus: die Hauptmenge desselben wurde nach dem Einengen des Filtrates auf Zusatz von Alkohol als rein weisser Niederschlag erhalten. Das aus dem Barytsalz durch Umsetzung mit kohlensaurem Kali gewonnene Kalisalz krystallisirt in Prismen, welche stets schwach roth gefärbt sind, und welche auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht weiss erhalten werden konnten. Dagegen ist das aus dem Bleisalz hergestellte Kalisalz frei von jenen färbenden Beimengungen; bei längerem Liegen an der Luft färben sich die anfangs rein weissen Prismen oberflächlich gelblich.

0,2973 g lieferten 0,1302 g $K_2SO_4$

| Gefunden: | Berechnet für $C_{12}H_7N(SO_3K)_2$: |
|---|---|
| 19,62% K | 19,35% K. |

Die freie

### Carbazoldisulfosäure

habe ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse wässrige Lösung des Bleisalzes gewonnen. Nach dem Abfiltriren vom gebildeten Schwefelblei und Einengen des grünen Filtrates erhielt ich die Säure bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum als schwach grün gefärbte krystallinische Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst und aus der alkoholischen Lösung durch Aether als weisser flockiger Niederschlag gefällt wird. An der Luft färbt sich die Säure sehr schnell grün, bei sorgfältigem Luftabschluss wird sie in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten. Die Analyse der reinen Säure, welche beim Siedepunkte der Schwefelsäure noch nicht schmilzt, lieferte in Folge ungenügender Oxydation etwas zu niedrige Zahlen. Versuche, durch Schmelzen mit Alkali zu einem Oxycarbazol zu gelangen, gaben mir zunächst noch keine greifbaren Resultate.

### Versuche mit Carbazolkali.

Das Kalisalz des Carbazols wird nach der Angabe von Graebe und Glaser durch Schmelzen von Carbazol mit Kalihydrat bei einer Temperatur von 220—240° erhalten.

Das Pyrrolkalium reagirt mit Halogensäureestern unter Abspaltung von Chlorkalium und Bildung substituirter Pyrrole. Ich versuchte die entsprechenden Derivate des Carbazols zu gewinnen. Ich bediente mich zu diesem Zwecke des nach der Graebeschen Angabe hergestellten und vom unveränderten Carbazol durch Benzol befreiten Carbazolkaliums. Bringt man dieses mit Chlorkohlensäureester oder Chloressigaether in geringem Ueberschuss zusammen, so findet unter heftiger Reaction die Abspaltung von Chlorkalium statt; zu gleicher Zeit wird Carbazol zurückgebildet, und es ist mir nicht gelungen, zu den erwarteten Substitutionsprodukten zu gelangen.

Der Versuch, analog der Methylirung aus Carbazolkali durch Erhitzen mit gleichem Molekül Brombenzol im Rohr auf 200° (sechs Stunden lang) Phenylcarbazol zu erhalten, lieferte ebenfalls Carbazol zurück. Bei Anwendung von 4 Theilen Brombenzol und Steigerung der

Temperatur auf 250° verlief der Versuch gleichfalls resultatlos. Eine Reihe von Versuchen, das Carbazolkalium in krystallisirter Form zu gewinnen, schlugen fehl. Natrium in Drahtform auf Carbazol in allen möglichen Lösungsmitteln, besonders Aether und Benzol mit seinen Homologen, zur Einwirkung gebracht, war ohne jede Wirkung. Mit Kalium angestellte Versuche führten gleichfalls nicht zur Bildung des Kalisalzes.

Beim Kochen von gleichen Molekülen in wasserfreiem Benzol suspendirten Carbazolkalis und Benzoylchlorids wird Carbazol regenerirt. Lässt man Benzoylchlorid bei einer Temperatur von 200° auf Carbazol im Rohr einwirken, so tritt völlige Verharzung ein.

## Hydrocarbazol.

Die von Graebe und Glaser angegebene, bereits oben beschriebene Methode der Darstellung des Hydrocarbazols ist eine ausserordentlich umständliche, und es ist den Forschern nicht gelungen, mittelst derselben eine zur genauen Untersuchung des interessanten Körpers hinreichende Menge reiner Substanz zu gewinnen. Ich versuchte deshalb, die Anlagerung von Wasserstoff auf anderem Wege herbeizuführen und zwar nach der schönen, von Ladenburg angegebenen Methode, mittelst Alkohol und Natrium, welche seit ihrem Bekanntwerden zur Reduction der verschiedensten Verbindungen verwandt worden ist, und die auch häufig bei solchen Körpern zum Ziele geführt hat, welche von andern Reductionsmitteln nicht angegriffen werden. Allein es zeigte sich, dass bei dem Versuche nur Spuren eines Reductionsproduktes gebildet wurden. Bei Anwendung des höher siedenden Amylalkohols nach der Vorschrift von Bamberger *) gelingt es jedoch, eine Reduction des Carbazols herbeizuführen. Den Versuch stellte ich in der Weise an, dass ich das Natrium in kleinen Stücken durch ein weites Kühlrohr in die in starkem Sieden erhaltene Lösung von 1 Theil Carbazol in 15 Theilen Amylalkohol fallen liess. Im Verlauf der Operation ist ein mehrfacher Farbenübergang zu beobachten. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich sehr bald rothbraun, wird

*) Ber. XX 2915.

dann allmählig wieder heller, um schliesslich abermals eine dunklere Farbe anzunehmen. Nach Beendigung der Reduction wird der heisse Kolbeninhalt in Wasser gegossen; hierbei scheidet sich das unverändert gebliebene Carbazol aus. Die Menge desselben hängt von der Heftigkeit der Reaction und der Menge des angewandten Natriums ab. In den meisten Fällen beträgt sie bei Verarbeitung von fünfzig Gramm unter 10 % an angewendetem Carbazol. Nach Abzug desselben verläuft die Reaction annähernd quantitativ. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf übergetrieben, und das in Wasser unlösliche Reactionsprodukt durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Das so erhaltene, schwach gelblich gefärbte Produkt wird durch Uebertreiben mit Wasserdampf als weisser Körper vom Schmelzpunkt 121° erhalten, dessen Analyse Zahlen ergab, die für Tetrahydrocarbazol stimmen.

0,2122 g gaben 0,6568 g $CO_2$ und 0,1463 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C = 84,41 % | C = 84,21 % |
| H = 7,66 % | H = 7,60 % |

Das so erhaltene Hydrocarbazol färbt sich bei längerem Liegen an der Luft gelblich; jedoch hielt sich ein zum Zweck der Analyse oftmals unkrystallisirtes und mehrfach mit Wasserdampf übergetriebenes Produkt selbst bei mehrmonatlichem Stehen an der Luft völlig unverändert.

Die bei dem Umfällen des rohen Hydrocarbazols erhaltene Mutterlauge besitzt grüne Farbe und einen charakteristischen Geruch. Dieselbe wurde mit Aether extrahirt; nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Oel zurück, welches sich durch Geruch und Siedepunkt als Amyläther charakterisirte.

Da dasselbe dem Rohprodukt äusserst fest anhaftet, wurde ich zu der umständlichen Reinigung mittelst Wasserdampf gezwungen, welche von erheblichem Verlust an Material begleitet ist.

Bei dieser Bildungsweise des Hydrocarbazols entsteht spurenweise Carbazolin, welches vor dem Uebertreiben mit Wasser durch Waschen des zerkleinerten Reductionsproduktes mit verdünnter Salzsäure entfernt

wurde. Die Entstehung einer zwischen Hydrocarbazol und Carbazol stehenden Verbindung wurde nicht beobachtet.

Das Hydrocarbazol besitzt bedeutend grössere Löslichkeit als das Carbazol. Von Salzsäure wird es in geringer Menge gelöst; jedoch sind bei ihm basische Eigenschaften nicht so ausgeprägt, dass eine Salzbildung beobachtet werden konnte. Da es die Imidgruppe des Carbazols enthält, liefert es alle Reactionen, die dieser Gruppe eigenthümlich sind.

### Acetylhydrocarbazol.

5 g Hydrocarbazol wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr 8 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr eine braune Flüssigkeit, welche unter Wasser nach längerer Zeit erstarrte. Nach dem Auflösen des festen Reactionsproduktes in Alkohol wurde auf Zusatz von Wasser ein weisses Oel gefällt, welches nach mehrtägigem Stehen fest wurde. Nach mehrfacher Reinigung durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhielt ich die Verbindung durch Krystallisation aus absolutem Alkohol in Gestalt schöner weisser Nadeln, die bei 77° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure geben sie die charakteristische grüne Färbung des Carbazols nicht.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel $C_{12}\ H_{12}\ N\text{-}CO\ CH_3$ stimmen.

0,1682 g Substanz ergaben
0,4851 g $CO_2$ und 0,1099 g $H_2O$.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| C = 78,66 % | C = 78,87 % |
| H = 7,26 % | H = 7,04 % |

### Pikrat des Acelylhydrocarbazols.

Eine Lösung molekularer Mengen von Hydrocarbazol und Pikrinsäure in wasserfreiem Benzol hinterlässt beim Verdunsten eine sammetartige krystallisirte Masse. Beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhielt ich die Verbindung in Form schöner gelbrother Nadeln, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und bei 110° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser wird die

Verbindung analog dem Pikrate des Carbazols in ihre Componenten zerlegt. Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0, 0864 g gaben bei 741 mm Druck und 11° 9,5 cbcm N.

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| 12,78 % N | für $C_{12}H_{12}NCH_3COC_6H_2(NO_2)_3OH$ 12,67 % N. |

## Methylhydrocarbazol.

Die direkte Methylirung des Hydrocarbazols ist mir, ebenso wie dies beim Carbazol der Fall ist, nicht gelungen; bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrocarbazol wurde keine Methylverbindung erhalten. Jedoch habe ich das Methylhydrocarbazol durch Methylirung in alkalischer Lösung gewonnen. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass ich Hydrocarbazol in Mengen von 5 g mit 7 g Jodmethyl, 3 g kohlensaurem Natron und 8 g Methylalkohol 7 Stunden auf 150° erhitzte. Der dunkelgefärbte, mit Krystallen durchsetzte Röhreninhalt wurde direkt mit Wasserdampf destillirt. Methylhydrocarbazol geht hierbei in weissen, zu Krystallen erstarrenden Oeltropfen über; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich die Verbindung in weissen, bei 107° schmelzenden Nädelchen, die sich an der Luft leicht röthen. Aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstand liess sich durch Wasserdampf ein zweiter Körper übertreiben; eine qualitative Prüfung ergab Jodgehalt, und ihrem ganzen Verhalten nach ist die Verbindung als das Jodmethylat des Methylhydrocarbazols anzusehen.

## Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrocarbazol.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrocarbazol wurde in der zuerst von Zeidler beim Carbazol, später von Graebe beim Phenyl-Naphtylcarbazol, angewandten Weise herbeigeführt. Ich löste 5 g Hydrocarbazol in 100 g Aether, setzte 100 g Essigsäure vom spez. Gewicht 1,04 zu und trug in kleinen Portionen 6 g Natriumnitrit ein. Der Versuch wurde in der Kältemischung ausgeführt. Nach häufigem Auswaschen erhielt ich nach Verdunstung des Aethers ein leicht zersetzliches Oel, welches das Nitrosamin des Hydrocarbazols darstellt, das aber in reinem Zustand nicht erhalten wurde. Mit Säure zersetzt liefert es Hydrocarbazol zurück.

### Oxydation des Hydrocarbazols.

Bei der Oxydation des Carbazols mit Chromsäure erhielt Graebe braune chromhaltige Produkte; es war zu erwarten, dass das Hydrocarbazol wegen seiner geringeren Beständigkeit sich besser zur Oxydation eignen würde. Diese letztere führte ich in der Weise aus, dass ich eine Suspension von 5 g Hydrocarbazol in 500 cbcm siedenden Wassers mit Kaliumpermanganat bis zur eben bleibenden Färbung versetzte. Es wurden etwa 6 Atome Sauerstoff verbraucht. Das wässrige Filtrat sowie den alkoholischen Auszug des Manganniederschlages verdampfte ich fast zur Trockne und erhielt so neben viel kohlensaurem Kali ein Gemisch mehrerer Körper, die ich wegen der schlechten Ausbeute noch nicht habe isoliren können. Es liegen Säuren vor, von denen die in sehr geringer Menge entstehende Anthranilsäure durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und ihre Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien nachgewiesen wurde.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrocarbazol wird ein harzartiges Produkt erhalten, aus welchem sich kein Derivat des Hydrocarbazols isoliren lässt.

### Carbazolin.

Das aus Carbazol durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen entstehende Hydrocarbazol zeigt im wesentlichen ähnliche Eigenschaften wie das Carbazol. Als Hydroderivat ist es unbeständiger, und es tritt bei ihm der basische Charakter etwas mehr hervor; doch gelingt es noch nicht, abgesehen vom Pikrat, Salze desselben darzustellen. Weitere Zufuhr von zwei Wasserstoffatome führt jedoch eine so plötzliche Aenderung des chemischen Charakters herbei, dass es mir von Anfang an unwahrscheinlich erschien, dass die Basicität des Carbazolins nur durch Hydrirung unter gleichzeitiger Aufhebung einer doppelten Bindung veranlasst sein sollte. Ich hielt die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass im Carbazolin eine Amidobase vorliegen könnte.

Hydrocarbazol ist ohne Frage aus Carbazol durch Zufuhr von vier Wasserstoffatomen unter Aufhebung zweier doppelter Bindungen entstanden, wobei die Frage, ob bei der Reduction nur der eine oder beide Benzolkerne beteiligt sind, unentschieden bleiben muss.

Verbindung analog dem Pikrate des Carbazols in ihre Componenten zerlegt. Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0, 0864 g gaben bei 741 mm Druck und 11° 9,5 cbcm N.

Gefunden: 12,78 % N

Berechnet: für $C_{12}H_{12}NCH_3COC_6H_2(NO_2)_3OH$ 12,67 % N.

## Methylhydrocarbazol.

Die direkte Methylirung des Hydrocarbazols ist mir, ebenso wie dies beim Carbazol der Fall ist, nicht gelungen; bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrocarbazol wurde keine Methylverbindung erhalten. Jedoch habe ich das Methylhydrocarbazol durch Methylirung in alkalischer Lösung gewonnen. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass ich Hydrocarbazol in Mengen von 5 g mit 7 g Jodmethyl, 3 g kohlensaurem Natron und 8 g Methylalkohol 7 Stunden auf 150° erhitzte. Der dunkelgefärbte, mit Krystallen durchsetzte Röhreninhalt wurde direkt mit Wasserdampf destillirt. Methylhydrocarbazol geht hierbei in weissen, zu Krystallen erstarrenden Oeltropfen über; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich die Verbindung in weissen, bei 107° schmelzenden Nädelchen, die sich an der Luft leicht röthen. Aus dem alkalisch gemachten Destillationsrückstand liess sich durch Wasserdampf ein zweiter Körper übertreiben; eine qualitative Prüfung ergab Jodgehalt, und ihrem ganzen Verhalten nach ist die Verbindung als das Jodmethylat des Methylhydrocarbazols anzusehen.

## Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrocarbazol.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrocarbazol wurde in der zuerst von Zeidler beim Carbazol, später von Graebe beim Phenyl-Naphtylcarbazol, angewandten Weise herbeigeführt. Ich löste 5 g Hydrocarbazol in 100 g Aether, setzte 100 g Essigsäure vom spez. Gewicht 1,04 zu und trug in kleinen Portionen 6 g Natriumnitrit ein. Der Versuch wurde in der Kältemischung ausgeführt. Nach häufigem Auswaschen erhielt ich nach Verdunstung des Aethers ein leicht zersetzliches Oel, welches das Nitrosamin des Hydrocarbazols darstellt, das aber in reinem Zustand nicht erhalten wurde. Mit Säure zersetzt liefert es Hydrocarbazol zurück.

## Oxydation des Hydrocarbazols.

Bei der Oxydation des Carbazols mit Chromsäure erhielt Graebe braune chromhaltige Produkte; es war zu erwarten, dass das Hydrocarbazol wegen seiner geringeren Beständigkeit sich besser zur Oxydation eignen würde. Diese letztere führte ich in der Weise aus, dass ich eine Suspension von 5 g Hydrocarbazol in 500 cbcm siedenden Wassers mit Kaliumpermanganat bis zur eben bleibenden Färbung versetzte. Es wurden etwa 6 Atome Sauerstoff verbraucht. Das wässrige Filtrat sowie den alkoholischen Auszug des Manganniederschlages verdampfte ich fast zur Trockne und erhielt so neben viel kohlensaurem Kali ein Gemisch mehrerer Körper, die ich wegen der schlechten Ausbeute noch nicht habe isoliren können. Es liegen Säuren vor, von denen die in sehr geringer Menge entstehende Anthranilsäure durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und ihre Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien nachgewiesen wurde.

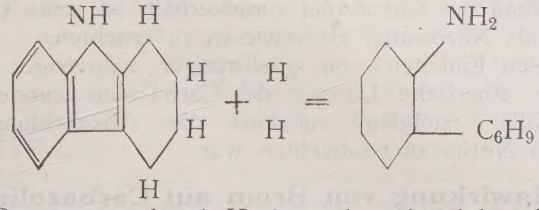
Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrocarbazol wird ein harzartiges Produkt erhalten, aus welchem sich kein Derivat des Hydrocarbazols isoliren lässt.

## Carbazolin.

Das aus Carbazol durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen entstehende Hydrocarbazol zeigt im wesentlichen ähnliche Eigenschaften wie das Carbazol. Als Hydroderivat ist es unbeständiger, und es tritt bei ihm der basische Charakter etwas mehr hervor; doch gelingt es noch nicht, abgesehen vom Pikrat, Salze desselben darzustellen. Weitere Zufuhr von zwei Wasserstoffatome führt jedoch eine so plötzliche Aenderung des chemischen Charakters herbei, dass es mir von Anfang an unwahrscheinlich erschien, dass die Basicität des Carbazolins nur durch Hydrirung unter gleichzeitiger Aufhebung einer doppelten Bindung veranlasst sein sollte. Ich hielt die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass im Carbazolin eine Amidobase vorliegen könnte.

Hydrocarbazol ist ohne Frage aus Carbazol durch Zufuhr von vier Wasserstoffatomen unter Aufhebung zweier doppelter Bindungen entstanden, wobei die Frage, ob bei der Reduction nur der eine oder beide Benzolkerne beteiligt sind, unentschieden bleiben muss.

Weshalb nun bei weiterer Reduction nur zwei Wasserstoffatome und nicht vier angelagert werden, ist nicht einzusehen. Ein Octohydrocarbazol ist von Graebe nicht gewonnen worden, auch habe ich die Entstehung eines solchen bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor nicht beobachten können. Eine weitere Reduktion führt unter Abspaltung von Ammoniak zum zehnfach hydrirten Diphenyl. Aus diesem Grunde glaubte ich den Vorgang der Carbazolinbildung folgendermassen auffassen zu müssen, wobei Hydrocarbazol als in einem Benzolkern reducirt angenommen wurde:




Das so entstehende Hydro-orthoamidodiphenyl würde die Basicität des Carbazolins erklärlich erscheinen lassen. Aus ihm könnte durch Oxydation unter gleichzeitiger Ringschliessung wieder Hydrocarbazol entstehen. Diese Auffassung des Carbazolins musste jedoch aufgegeben werden, nachdem die Einwirkung von salpetriger Säure gezeigt hatte, dass eine sekundäre Base vorliegt.

Zur Darstellung von Carbazolin erhitzte ich Hydrocarbozol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 130°; das so erhaltene zeigte die von Graebe angegebenen Eigenschaften. Graebe hat bei der Reinigung desselben, da er es bei hoher Temperatur (240—60°) aus Carbazol darstellte, Schwierigkeiten gehabt. Ich erhalte es aus dem mir zur Verfügung stehenden reinen Hydrocarbazol, wie oben angegeben dargestellt, sofort in reinem Zustande. Die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes braucht nur mit Alkali versetzt zu werden, um die Base in den charakteristischen weissen Nadeln zu liefern. Versuche, Hydrocarbazol mit Natrium in Aethyl- resp. Amylalkohol zu Carbazolin zu reduciren, sind fehl geschlagen. Zur Darstellung des

**Nitrosocarbazolins**

wurden 3 g Carbazolin in Aether gelöst, Salzsäure eingeleitet und das entstandene chlorwasserstoffsaure Carba-

zolin in Syrupform erhalten. Ich versetzte die wässerige Lösung desselben mit Natriumnitrit, worauf sich sofort ein braunrothes Oel abschied, welches mit Aether extrahirt, häufig mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Das nach Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende braune Oel zersetzt sich bei der Destillation; es wurde deshalb von einer Analyse Abstand genommen. Als Nitrosamin wurde es mittelst der Liebermann'schen Reaction charakterisirt. Da man nach der Zersetzung mit Salzsäure, die unter Entwickelung von salpetriger Säure stattfindet, auf Zusatz von Alkali das Carbazolin zurückerhält, ist seine Constitution als Nitrosamin als erwiesen zu erachten.

Beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine ätherische Lösung des Carbazolins entsteht es gleichfalls, nachdem zunächst die Abscheidung des weissen Nitrits zu beobachten war.

### Einwirkung von Brom auf Carbazolin.

Versetzt man eine Lösung von Carbazolin in Chloroform mit der Lösung eines Moleküls Brom in Chloroform bei $0^0$, so wird das Brom unter Entfärbung aufgenommen, ohne dass Entwickelung von Bromwasserstoff wahrzunehmen ist. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse zurück, aus derselben erhielt ich durch mehrfaches Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether das bromwasserstoffsaure Salz eines bromirten Carbazolins, welches nach mehrfachem Umkrystallisieren in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt $203^0$ erhalten wurde.

### Reactionen des Carbazols und seiner Hydroderivate.

Carbazol liefert, wie schon Graebe und neuerdings Herder *) nachgewiesen, die gleichen Reactionen wie Pyrrol. Da ich bei meiner Arbeit häufig in die Lage kam, kleine Mengen von Carbazol neben Hydrocarbazol und Carbazolin nachweisen zu müssen, stellte ich den nebenstehenden Vergleich zwischen den Reactionen des Carbazols, Hydrocarbazols und Carbazolins an: Mit Isatin und Schwefelsäure liefert Hydrocarbazol die gleiche blaue

*) B. $21_{,3220}$.

Färbung wie Carbazol, Carbazolin nicht. Die Farbenreaction mit Benzochinon und Essigsäure unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure giebt nur das Carbazol, seine Hydroderivate nicht. Das Verhalten der Körper gegen Salpetersäure ist Folgendes: Carbazol wird von concentrirter Schwefelsäure braungelb gelöst; auf Zusatz von Salpetersäure tritt die charakteristische Grünfärbung ein; Salpetersäure allein löst Carbazol direkt mit grüner Farbe. Die Lösung von Hydrocarbazol in Schwefelsäure ist heller gefärbt als die des Carbazols; auf Zusatz von Salpetersäure tritt keine Farbenänderung ein, ebenso bewirkt Salpetersäure allein nur Braunfärbung. Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu der Lösung des Hydrocarbazols in Salpetersäure tritt jedoch schwache Grünfärbung auf. Durch Salpetersäure wird Carbazolin unter Zischen mit gelber Farbe gelöst unter Bildung von Nitroderivaten. Setzt man zu einer Lösung von Carbazol in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so tritt unter Bromwasserstoff-Entwicklung zunächst keine Farbenänderung ein; in concentrirter Lösung jedoch oder beim Erwärmen tritt Grünfärbung ein. Unter denselben Bedingungen wird beim Hydrocarbazol das sofortige Eintreten der grünen Färbung hervorgerufen; aus der Lösung scheidet sich bald ein grüner Farbstoff aus, welcher nach einigen Stunden eine intensiv blaue Färbung annimmt.